

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.230.406

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.18030

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 24 mai 1974, à 13 h 39 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 20-12-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) B 01 j 1/22; C 08 h 5/00.
- (71) Déposant : Société dite : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Guerbilsky, S.A. Fedit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.
- (54) Mousse absorbante et procédé de sa préparation.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne le 25 mai 1973, n. 25.181/1973 et n. 25.182/1973 au nom de la demanderesse.*

1
L'invention concerne une matière sorbante et en particulier les matières sorbant une grande diversité de gaz et de vapeurs utiles pour réaliser la sorption de diverses molécules, en particulier de molécules polaires et un procédé de leur préparation.

Le charbon activé est une matière adsorbante couramment utilisée. On peut lui conférer une surface d'adsorption très importante permettant l'adsorption par phénomène physique de quantités relativement importantes de gaz et de vapeurs. L'adsorption physique implique une union relativement faible et on peut donc régénérer le charbon en le chauffant pour éliminer les molécules adsorbées. Le charbon actif n'est pas un très bon adsorbant des molécules polaires et il est donc nécessaire pour adsorber les molécules polaires d'un environnement tel qu'un courant gazeux d'utiliser des quantités importantes de charbon activé pour assurer une adsorption complète des molécules polaires.

15 L'invention concerne une matière sorbante permettant de réaliser la sorption de quantités relativement importantes de molécules polaires de façon très énergique.

Selon un de ses aspects, l'invention concerne une mousse noire, sorbante, thermodynamique que l'on a préparée par pyrolyse d'une composition liquide renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :



où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement et qui porte éventuellement des substituants additionnels, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représente un substituant ayant une constante sigma de Hammett positive et est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique, la mousse thermodynamique ayant une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

On préfère généralement que les matières de départ aromatiques azotées ne renferment pas plus d'environ 50 atomes de carbone par ensemble de groupes X et Y (y compris les atomes de carbone ~~appartenant~~ de X et de Y). De préférence, il n'existe pas plus d'environ 30 atomes de carbone par ensemble de groupes X et Y et mieux encore pas plus de 15 atomes de carbone.

Une telle mousse thermodynamique présente de très bonnes propriétés de chimisorption et constitue donc une excellente matière sorbante des molécules polaires telles que par exemple les acides et les bases organiques.

-miques, les composés organiques halogénés, les halogènes tels que le chlore, le brome et l'iode, les acides forts tels que l'acide chlorhydrique d'autres acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide cyanhydrique, des ions métalliques lourds tels que Hg^{2+} , Ag^+ 5 et Pb^{2+} dans les liquides, des oxydes d'azote tels que NO et les oxydes de soufre tels que SO_2 et SO_3 . Ces molécules polaires semblent former une liaison chimique avec la matière sorbante et sont fixées très fortement par rapport à l'adsorption physique faible du charbon activé. De plus, les mousses thermodurcies de l'invention conservent à chaud une 10 partie importante de leur capacité de sorption.

Les mousses thermodurcies de l'invention constituent de bons sorbants de la plupart des gaz et des vapeurs et peuvent avoir des propriétés d'adsorption physique voisines de celles du charbon activé. Cependant dans la plupart des cas, le charbon activé possède de meilleures propriétés d'adsorption physique vis-à-vis des molécules organiques neutres telles que l'hexane, le benzène et l'acétate d'éthyle et par conséquent il est parfois utile d'utiliser un mélange d'une mousse thermodurcie de l'invention et d'un charbon activé pour obtenir une excellente chimisorption des molécules polaires et une excellente adsorption physique 20 des autres molécules.

On pyrolyse le composé aromatique azoté en le chauffant à une température relativement faible par exemple d'environ 200 à 230°C, mais dès que la pyrolyse débute, il se produit une réaction exothermique et on constate que la température de l'ensemble peut atteindre 300°C. A l'intérieur de cette masse, on peut localiser des régions où la température est bien plus élevée. Dès que la réaction exothermique démarre, il est inutile de chauffer par l'extérieur, le chauffage à la température de pyrolyse servant uniquement à amorcer la réaction.

Lorsque la réaction se produit, on constate une expansion très brusque 30 et importante formant une éponge de mousse thermodurcie qui peut avoir un volume apparent égal à plusieurs centaines de fois son volume initial. Donc, si on ne prend pas des mesures rigoureuses pour maintenir la température de pyrolyse ou si on ne purifie pas la mousse thermodurcie, elle renferme de la matière n'ayant pas réagi et des constituants 35 fusibles condensés de bas poids moléculaire qui sont cancérogènes ou toxiques pour l'homme à l'occasion de la manipulation.

On dispose de divers procédés pour purifier la mousse thermodurcie obtenue ou l'obtenir sous forme pure. On peut utiliser ces procédés séparément ou en combinaison et ils éliminent les matières étrangères

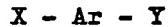
et la matière n'ayant pas réagi de la mousse sorbante.

La façon la plus efficace d'obtenir un produit pur consiste à effectuer la réaction de formation de la mousse jusqu'à son achèvement. Ceci peut être réalisé facilement en maintenant la mousse à sa température de réaction après que la chaleur libérée par la réaction exothermique soit devenue insuffisante pour la maintenir à température élevée. Pour cela on peut surveiller la température réactionnelle et lorsqu'elle commence à s'abaisser, apporter suffisamment de chaleur pour maintenir cette température pendant encore 20 minutes à 3 heures. Si la mousse obtenue 10 s'est refroidie après formation on peut la réchauffer dans une atmosphère inerte pour obtenir le même résultat. Ce type de traitement tend également à augmenter la surface spécifique de la mousse.

On peut également extraire la matière en mousse pour en éliminer les matières dangereuses. Par exemple on peut pulvériser la mousse et la 15 laver successivement avec un acide (tel que l'acide chlorhydrique dilué) ou une base (telle que de l'hydroxyde de sodium dilué) et un solvant organique (tel que l'acétone). Entre chaque lavage, on peut récupérer la poudre par filtration et la laver à l'eau. Ceci facilite l'élimination de toutes les traces de matières de départ et des constituants de bas 20 poids moléculaire.

On peut également former la mousse sous pression élevée (à des pressions pouvant atteindre 150 bars et plus) ce qui maintient le produit comprimé (sans réduire de façon importante l'obtention d'une mousse à surface spécifique élevée). La compression assure un chauffage complet 25 des produits et l'achèvement de la réaction.

L'invention concerne également une mousse thermodurcie, sorbante, noire que l'on a préparée par pyrolyse d'une composition liquide renfermant au moins un composé azoté aromatique de formule générale :



30 où Ar représente un noyau aromatique sur lequel sont fixés directement les substituants X et Y et qui éventuellement porte des substituants additionnels, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représente un substituant ayant une 35 constante sigma de Hammett positive et est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle fixé sur le noyau aromatique, cette mousse thermodurcie n'étant pas cancérigène ni autrement toxique pour l'homme et étant pratiquement dépourvue de composants toxiques

fusibles de bas poids moléculaire et pouvant donc être manipulée sans risque par l'homme. Les matières fusibles indiquées sont les matières de départ de bas poids moléculaire partiellement fondues.

Une telle mousse thermodurcie ne renferme donc pas de traces de matière de départ ni de composants fusibles de bas poids moléculaire c'est-à-dire pas plus de 0,001 % en poids de l'une ou l'autre de ces matières et les traces résiduelles de ces matières sont généralement incorporées à l'intérieur de la mousse et ne peuvent donc venir au contact des personnes qui la manipulent.

10 Pour obtenir de façon certaine une mousse thermodurcie non cancérienne ni autrement toxique, on peut la préparer à l'état pur par pyrolyse pratiquement complète en enfermant la matière pendant la réaction de façon à ce que malgré l'augmentation brusque et importante du volume apparent, pratiquement toute la matière réagissante soit maintenue à 15 la température de pyrolyse après la formation ou en la purifiant totalement après préparation par exemple par lavage avec des acides dilués, de l'eau, des bases diluées, de l'eau et des solvants organiques. L'avantage qu'apporte le lavage avec le solvant organique est de favoriser le déplacement de l'eau de la mousse et dans le cas où ce solvant 20 est volatil on peut le laisser s'évaporer. Si on le désire, on peut purifier à fond la mousse thermodurcie puis la réchauffer au moins à sa température de pyrolyse.

On prépare les mousses noires thermodurcies de l'invention par pyrolyse d'une composition liquide à la température de pyrolyse en 25 obtenant la mousse solide et non par carbonisation d'un solide carboné conduisant à un produit de carbonisation solide. La structure poreuse des mousses de l'invention se forme donc pendant la réaction de pyrolyse et elle n'est pas présente au départ dans la matière à pyrolyser. En pratique, une réaction de condensation semble se produire pendant la 30 pyrolyse et on peut la catalyser par la présence d'un acide fort ou d'une base forte. Donc, le composé aromatique azoté doit avoir une structure se condensant facilement ou le mélange liquide que l'on pyrolyse doit renfermer en plus du composé aromatique azoté, un ou plusieurs composants favorisant la condensation du composé aromatique 35 azoté, par exemple du fait qu'ils sont des agents déshydratants et/ou du fait qu'ils se condensent avec le composé aromatique azoté.

On peut pyrolyser les compositions liquides renfermant le composé aromatique azoté de diverses façons. On peut pyrolyser un composé aromatique azoté liquide à la température de pyrolyse tel quel ou en

Il s'élargit avec l'augmenter de température et forme rapidement un mélange liquide à la température de pyrolyse, tel qu'un mélange constitué de composants liquides ou une solution d'un ou plusieurs composants. Pour que la pyrolyse soit efficace, les composants ne doivent pas être trop volatiles à la température de pyrolyse. Si les composants sont gazeux à la température de pyrolyse, ils s'évaporent à la composition liquide. On choisit comme précédemment indiqué les autres composants de façon à ce qu'ils favorisent la condensation du composé aromatique azoté. Un groupe de composés favorisant cette condensation et que l'on considère être des agents déshydratants du composé aromatique azoté, sont les acides organiques ou minéraux forts et les bases fortes. Un autre groupe de composés est constitué par ceux qui se cocondensent avec le composé aromatique azoté et facilitent la formation de réticulations dans la structure en mousse. Ces composés tendent à déterminer la structure poreuse désirée des mousses thermodurcies de l'invention dans un stade précoce de la pyrolyse du composé aromatique azoté. Les acides organiques constituent des exemples de tels composés.

On peut citer comme exemples d'acides forts appropriés des acides minéraux tels que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique ou des acides organiques tels que l'acide méthanesulfonique ou l'acide méthanesulfonique fluoré, et des exemples de bases fortes sont des bases minérales telles que l'hydroxyde de sodium ou de potassium. On peut bien entendu utiliser des générateurs d'acide c'est-à-dire des composés qui se décomposent facilement par chauffage à la température de pyrolyse en formant des acides forts. On peut en citer comme exemples les sels d'amine d'acides forts tels que $(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_3$ et CH_3CBr_3 .

On peut également pyrolyser le composé aromatique azoté en mélange avec un acide organique, tel que l'acide oxalique ou l'acide adipique, qui semble se cocondenser avec le composé aromatique azoté et peut dans certains cas former des mousses ayant une surface spécifique accrue. Lorsqu'on les utilise il semble cependant particulièrement souhaitable d'incorporer un acide fort au mélange liquide que l'on pyrolyse.

On peut de plus pyrolyser le composé aromatique azoté en mélange avec un sel soluble de préférence en présence également d'un acide fort ou d'une base forte. Des exemples de sels solubles appropriés sont le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, le bisulfate de sodium et le sulfatemonosodique. On estime que ces sels solubles se comportent comme une charge formant des couches ou des pores entre les molécules condensées ayant réagi lors de la pyrolyse en facilitant la détermina-

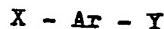
tion des structures nécessaires à l'échelle moléculaire. Ensuite, l'élimination de ces sels par lessivage par exemple laisse demeurer la structure poreuse désirée.

La surface spécifique obtenue dépend du composé aromatique azoté particulier ou du mélange de ce composé et des autres composants choisis mais on peut augmenter la surface spécifique par pyrolyse complémentaire par exemple à une température de 300 à 800°C de la mousse thermodurcie en atmosphère contrôlée, par exemple dans une atmosphère d'azote qui peut être saturée de vapeur. Pendant cette pyrolyse complémentaire, il se produit une perte de poids et une augmentation de la surface spécifique.

Plus la surface spécifique est importante, plus la quantité de matière pouvant être sorbée est importante. Donc, la mousse thermodurcie non cancérigène et non toxique a de préférence une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence d'au moins $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et elle peut atteindre $900 \text{ m}^2/\text{g}$ et même plus pour les matières préférées.

L'augmentation de volume importante et brusque qui se produit lors de la pyrolyse formant la mousse thermodurcie, est due à la libération de la vapeur et des autres matières volatiles lors de la réaction. La matière obtenue est comparable à une éponge ayant des vides importants. Ces vides ne contribuent pas de façon significative à la surface spécifique qui mesure la structure microporeuse de la mousse. On peut mesurer la surface spécifique selon les méthodes BET standards décrites par Brunauer, Emmett et Teller dans Journal of the American Chemical Society, 60, page 309 (1938). Il semble que ce soit dans les pores de cette mousse thermodurcie microporeuse que les molécules polaires sont sorbées chimiquement si bien que plus la surface spécifique est élevée, plus la capacité de sorption de la mousse est importante.

Comme précédemment indiqué le composé aromatique azoté a pour formule générale :



où X, Ar et Y ont la définition précédemment indiquée. Le composé renferme au moins un atome d'azote. Le substituant Y renferme un atome d'azote mais le composé peut renfermer un ou plusieurs atomes d'azote additionnels par exemple dans le substituant X ou dans le noyau aromatique.

La valeur sigma de Hammett d'un substituant mesure les propriétés oxydantes ou réductrices du groupe. On trouvera une étude de ces valeurs et de leur mesure par exemple dans "Advanced Organic Chemistry : Reaction

Mechanisms and Structure" par J. March McGraw-Hill, page 238 et Chem. Rev. 53, 191 (1953) - Jaffé.

Le substituant X ayant une valeur sigma de Hammett négative est un substituant ayant une action réductrice. Des exemples de substituants appropriés sont : $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{NHR}$ où R représente un radical alkyle, aryle, tel que phényle, ou alcényle, tel que vinyle ; $-\text{NRR}'$ où R a la même définition que ci-dessus et R' représente un radical alkyle, aryle ou alcényle identique ou différent ; $-\text{NH}-\text{NH}_2$; $-\text{NH}-\text{NHR}^2$ où R² représente un radical alkyle ; $-\text{NH}-\text{NR}^2\text{R}^3$ où R² a la même définition que ci-dessus et R³ représente un radical alkyle identique ou différent ; $-\text{NHR}^4$ où R⁴ représente un motif répété tel que $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ dans un composé polymère ou les atomes nécessaires pourachever une liaison divalente qui achève un cycle condensé avec le noyau aromatique Ar, tel que $-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}-$; $-\text{NH}-\text{C}-\text{R}^5$ où R⁵ représente un radical alkyle, un radical $-\text{NH}_2$, un radical alcényle, tel que vinyle, ou R⁴ ; et $-\text{N}=\text{CH}-\text{A}$ où A représente un radical aromatique tel que phényle qui est éventuellement substitué.

A l'exception des groupes $-\text{SH}$ et $-\text{OH}$, il semble que beaucoup des groupes ci-dessus, si ce n'est leur totalité, peuvent être des précurseurs du groupe $-\text{NH}_2$ et que ces groupes se décomposent au départ en un groupe amino avant ou pendant la réaction de pyrolyse. La taille ou le poids des groupes réunis aux atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre de fixation des radicaux X et Y n'a pas de limite stricte car on pense que ces groupes sont chassés lors de la pyrolyse et n'ont pas d'effet important sur le processus réactionnel. Certains des radicaux X et Y peuvent même être totalement éliminés. Pour des raisons d'économie, il est souhaitable de limiter la taille des radicaux alkyles à 1 à 8 atomes de carbone et la taille des radicaux aryles à environ 20 atomes de carbone bien que l'utilisation dans la pratique de l'invention de radicaux alkyles renfermant jusqu'à 20 atomes de carbone et de radicaux aryles renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone ne soit pas déraisonnable (bien qu'ils nécessitent des efforts de purification plus importants).

Le substituant Y qui a une valeur sigma de Hammett positive est un substituant ayant une action oxydante. Des exemples de substituants Y appropriés sont : NO_2 ; NO ; $-\text{N}=\text{N}-$ et $-\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{N}-$. On sait que les deux derniers substituants ont un caractère cancérogène et si ils sont présents dans un composé à pyrolyser, on doit manipuler ce composé avec de grandes précautions et purifier soigneusement les mousses obtenues. Les techniques de purification utiles dans la pratique de l'invention sont décrites

2230406

par ailleurs.

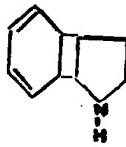
Les substituants X et Y peuvent faire partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique représenté par Ar. Cependant dans ce cas le composé azoté doit bien entendu comporter deux cycles dont l'un forme le noyau aromatique Ar et l'autre le substituant X ou Y. Ainsi par exemple dans 5 le cas de la 5-nitroindoline, le radical nitro est le substituant Y, le cycle benzène est le noyau Ar et la liaison divalente $-\text{NH-CH} = \text{CH-}$ condensée avec le noyau benzène est le substituant X.

De préférence le substituant X est un radical amino ou hydroxy et le 10 substituant Y est un radical nitro.

Les positions des substituants sur le noyau aromatique n'ont pas d'importance particulière mais de préférence lorsque X représente un radical amino ou hydroxy et Y représente un radical nitro, le radical amino ou hydroxy est en position ortho ou para par rapport au radical 15 nitro.

Le noyau aromatique représenté par Ar renferme au moins un cycle aromatique. Il peut cependant renfermer plus d'un cycle aromatique par exemple 2, 3 ou plus et ces cycles peuvent être fixés entre eux ou unis 20 par un groupe de liaison. Le noyau aromatique le plus simple est le cycle benzène mais on peut utiliser d'autres noyaux aromatiques renfermant 5 ou 6 atomes de carbone ou des hétérocycles tels que les noyaux bicycliques suivants : naphtalène et
indoline

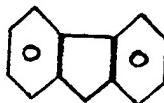
25



et les noyaux tricycliques suivants :

30

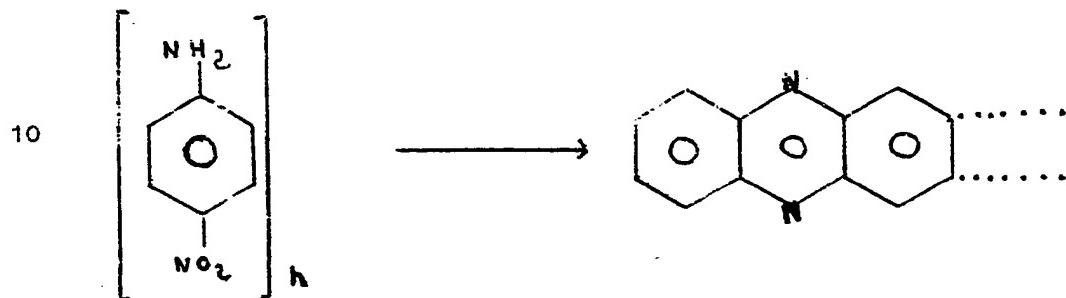
anthracène et
fluorène



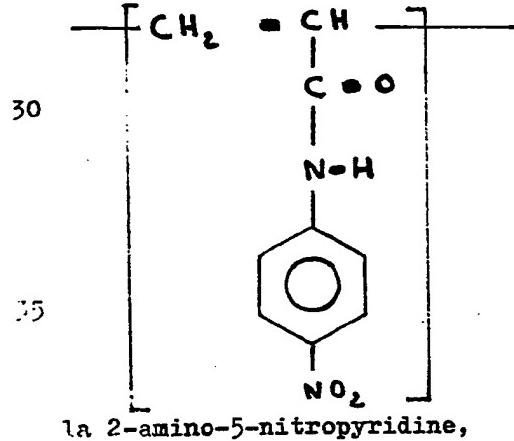
lorsqu'ils sont substitués de façon appropriée par X et Y.

35 Le noyau aromatique peut renfermer des substituants autres que X et Y tels que par exemple des radicaux alkyles inférieurs, par exemple méthyle ou octyle, des radicaux halogénés, par exemple chloro, et des radicaux carboxyliques. De plus, le noyau aromatique peut porter plus d'un substituant X et/ou Y. Les substituants additionnels doivent être tels qu'ils

Il n'y a pas de réaction de pyrolyse qui convient pour l'application de type Bohl-Mies. Les groupes qui ne sont pas libérés dans les conditions réactionnelles et qui bloquent les dégradations des composés aromatiques azotés pendant la pyrolyse sont indésirables. Dans le cas de la pyrolyse de la nitroaniline, on peut schématiser la réaction de condensation de la façon suivante :

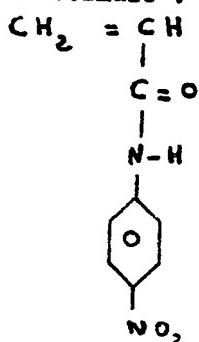


15 Des exemples de composés aromatiques azotés que l'on peut pyrolyser séparément ou en mélange en obtenant les mousses de l'invention sont le m-nitroacétanilide, le p-nitroacétanilide, la 2-nitroaniline, la 4-nitroaniline, les amino - nitro - tolénènes, l'amino - nitro - xylène, la 2,6-dibromo-4-nitroaniline, la 2,6-dichloro-4-nitroaniline, la 4-nitro-20 -phénylhydrazine, la bis-(2-nitrophénylurée), des nitronaphthylamines ayant des positions ortho libres pour des radicaux nitro et amino telles que la 5-nitro-1-naphtylamine, la 5-nitroindoline, la 2-chloro-4-nitro-aniline, la 2-méthyl-4-nitroaniline, l'acide 5-amino-2-nitrobenzoïque, le 2-amino-4-nitrophénol, le 3-méthyl-4-nitrophénol, le 2-amino-7-nitro-25 -fluorène, le 4-nitrosophénol, le 4-nitrophénol, le 4-méthylaminonitro-benzène, le 4-diméthylaminonitrobenzène, des résidus de goudron de houille renfermant des composés polycycliques, le polymère de formule :



2230406

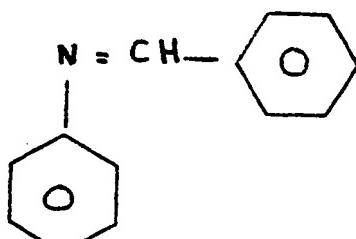
le composé de formule :



5

10

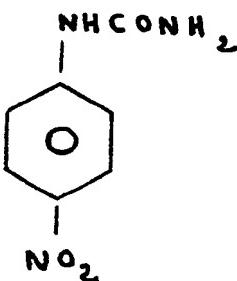
le composé de formule :



15

20

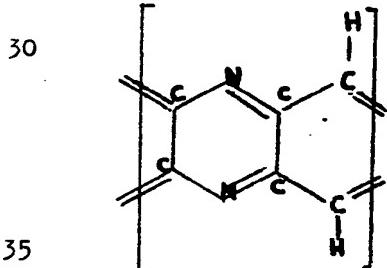
le composé de formule :



et

25

Il semble que les mousses thermodynamiques de l'invention aient une structure de polyquinoxaline et qu'elles renferment le motif général :



35

avec des liaisons transversales entre les chaînes de ces cycles aromatiques condensés répétés, les positions des liaisons transversales correspondant aux atomes de carbone auxquels les atomes d'hydrogène sont fixés, après

élimination de ces derniers. Cette structure rend la mousse thermodurcie très stable vis-à-vis de la chaleur et de l'oxydation. On peut ainsi maintenir un morceau de mousse dans une flamme et bien qu'elle devienne incandescente et brûle progressivement, elle s'arrête de brûler immédiatement après qu'on l'aït retirée de la flamme et n'est apparemment pas décomposée par ce traitement. Cette structure est conforme à la couleur noire de la mousse et à l'analyse élémentaire de la mousse qui indique une teneur en azote comprise dans la gamme d'environ 12 à 20 %.

Il semble que dans cette structure en mousse, ce soit les atomes 10 d'azote qui confèrent les propriétés de chimisorption. Il semble donc que plus le pourcentage d'azote de la mousse est élevé meilleures sont les propriétés de chimisorption. On préfère donc que le substituant X soit fixé par un atome d'azote au noyau aromatique. De plus, la mousse peut selon son mode de préparation renfermer certains groupes fonctionnels. 15 Ainsi, lorsqu'on effectue la pyrolyse en présence d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, un certain nombre de groupes sulfonates ou phosphates peuvent remplacer certains atomes d'hydrogène. Beaucoup des groupes fonctionnels tendent à être éliminés par le traitement suivant de pyrolyse.

Bien qu'on puisse pyrolyser séparément un ou plusieurs composés 20 aromatiques azotés, on préfère pyrolyser un mélange d'un ou plusieurs de ces composés aromatiques azotés et d'un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique ou d'un mélange d'un acide organique tel que l'acide oxalique et d'un acide minéral ou d'un mélange d'un acide fort et d'un excès d'un sel tel que le sulfate de sodium ou d'une base forte 25 telle que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Un tel mélange est généralement sous forme d'un liquide pâteux à la température ordinaire et lorsqu'on le porte lentement à la température de pyrolyse, généralement dans la gamme d'environ 200 à 230°C, il se forme une solution homogène. Il se produit alors brusquement une réaction énergique 30 avec une libération importante de gaz qui semblent être constitués essentiellement de vapeur, et il se forme une éponge noire volumineuse constituée de la mousse thermodurcie.

Ce mode de préparation tend souvent à fournir des mousses thermodurcies qui ont, telles qu'elles sont préparées, des surfaces spécifiques relativement faibles, par exemple lorsqu'on effectue la pyrolyse en présence 35 d'acide sulfurique, mais on peut comme précédemment indiqué accroître leur surface spécifique par exemple en les soumettant à une pyrolyse complémentaire. Lorsqu'on réalise la pyrolyse en présence d'acide phosphorique, les mousses peuvent avoir des surfaces spécifiques assez élevées

2230406

à condition que le rapport moléculaire de l'acide au composé aromatique soit compris dans la gamme de 1,7 à 3,0. Lorsque ce rapport est inférieur à 1,7, la pyrolyse tend à former des éponges volumineuses qui ont cependant des surfaces spécifiques faibles.

5 Lorsque l'éponge noire volumineuse s'est formée, on peut la broyer pour obtenir une poudre de mousse thermodynamique. Ce broyage détruit les gros vides de l'éponge mais conserve la surface spécifique qui est due à la microstructure de la mousse. On peut ensuite utiliser la poudre de mousse ou la traiter (par exemple par pyrolyse complémentaire et/ou 10 extraction totale) pour la purifier en éliminant les matières cancérogènes ou les autres composants toxiques ou simplement pour augmenter sa surface spécifique.

Pour purifier la mousse thermodynamique on peut la pulvériser et laver successivement la poudre par un acide tel que l'acide chlorhydrique dilué 15 ou une base telle que l'hydroxyde de sodium dilué et un solvant organique tel que l'acétone. Entre chaque lavage, on peut récupérer la poudre par filtration et la laver à l'eau. On peut ainsi éliminer toutes les traces des matières de départ et des composants fusibles de bas poids moléculaire. Sinon, ou en plus, on peut pyrolyser la poudre de mousse thermodynamique à des 20 températures élevées par exemple à 400°C dans une atmosphère inerte par exemple une atmosphère d'azote. Ceci tend également à augmenter la surface spécifique de la mousse.

Lorsque la poudre a été préparée et éventuellement purifiée ou pyrolysée, on peut la granuler pour la façonner en une forme convenant à la 25 manipulation et l'utilisation comme matière sorbante. On peut cependant la transformer d'autres façons en une forme facile à manipuler par exemple en la mélangeant avec un liant tel que de la cellulose ou de la tourbe ou l'incorporer à un tissu tel qu'un feutre en cellulose par exemple.

Comme précédemment indiqué, la mousse thermodynamique permet en particulier 30 la sorption très énergique de quantités relativement importantes de molécules polaires. Lorsqu'on désire éliminer les molécules polaires d'un fluide les renfermant, on place la mousse thermodynamique au contact du fluide. Dans le cas où le fluide est un gaz, on peut faire passer le gaz sur ou à travers un lit de la mousse thermodynamique qui peut être sous 35 forme d'une poudre, de granules ou incorporée à un tissu comme précédemment indiqué tandis que lorsque le fluide est un liquide, on peut placer la mousse sous une forme physique appropriée au contact du liquide.

Les mousses thermodynamiques sont très utiles pour éliminer les gaz toxiques de l'air. Ainsi elles sont très utiles comme matières sorbantes

parties dans les masques à gaz ou les épurées des vapeurs d'air provenant des procédés chimiques ou des réactions de dans le conditionnement de l'air soit seul, soit en combinaison avec d'autres matériaux sortantes connues.

Par exemple lorsqu'on utilise la mousse thermodurcie dans des masques à

gas elle élimine de façon très efficace des gaz toxiques tels que l'acide cyanhydrique ou l'acide fluorhydrique qui peuvent être présents au voisinage des installations de revêtement électrochimique. L'acide sulfhydrique et le dioxyde de soufre peuvent être présents dans les gaz résiduels des combustions et les mousses thermodurcie de l'invention sont très utiles pour éliminer ces composés soufrés et empêcher leur dégagement dans l'atmosphère. On peut également utiliser les mousses thermodurcie dans des hottes de cuisson pour éliminer les odeurs de cuisson désagréables des cuisines. Dans toutes ces utilisations on peut mélanger la mousse thermodurcie avec du charbon activé qui tend à avoir une capacité de sorption élevée vis-à-vis des molécules pour lesquelles la mousse de l'invention a une capacité de sorption relativement faible.

On peut également utiliser les mousses thermodurcie de l'invention pour éliminer des molécules indésirables en particulier des molécules polaires telles que des ions de métaux lourds de liquides tels que l'eau.

On peut ainsi les utiliser pour sécher des produits humides tels que des hydrocarbures tels que le pétrole ou des hydrocarbures chlorés comme le trichloroéthylène qu'on utilise dans les nettoyages à sec. Les mousses peuvent également éliminer d'autres molécules indésirables de ces liquides de nettoyage à sec pour les purifier avant réutilisation. Une autre utilisation est l'amélioration de la saveur de l'eau potable pour la rendre agréable à boire.

Les mousses thermodurcie de l'invention sont également utiles comme tamis moléculaires. Par exemple on peut utiliser les mousses à la place des zéolites en conditions acides dans l'industrie du pétrole car les zéolites tendent à se décomposer dans ces conditions acides contrairement aux mousses de l'invention. En réglant les conditions de fabrication et de purification ou de pyrolyse ultérieure des mousses de l'invention, on peut obtenir la taille des micropores convenant à l'utilisation comme tamis moléculaires.

L'invention est illustrée par les exemples suivants dans lesquels les parties sont exprimées en poids sauf indication contraire.

2230406

EXAMPLE 1

On ajoute lentement et en agitant 5 parties d'acide sulfurique concentré à 4 parties de 4-nitroaniline en obtenant une pâte semi-solide. On chauffe lentement le mélange à 210°C en obtenant une solution homogène.

5 Il se produit ensuite une réaction énergique avec libération importante de gaz formant une éponge noire volumineuse dont l'expansion apparente correspond à plusieurs centaines de fois le volume d'origine à l'état liquide.

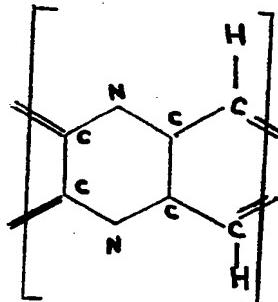
On fait ensuite macérer l'éponge obtenue dans une solution aqueuse 10 diluée d'acide chlorhydrique pendant environ une demi-heure et on la recueille par filtration. On lave le gâteau de filtre successivement par de l'eau, de l'hydroxyde de sodium dilué, de l'eau et de l'acétone en redispersant dans le liquide d'extraction et en recueillant par filtration. Ces stades sont nécessaires pour éliminer toutes les traces de matière de 15 départ n'ayant pas réagi et de produits de condensation fusibles de bas poids moléculaire.

On séche ensuite les granules obtenus dans une étuve sous vide pendant une nuit à 150°C et on les cuit à 400°C sous azote pour assurer une conversion pyrolytique complète des composés réagissants ou intermédiaires 20 emprisonnés, en la mousse thermodurcie désirée qui est alors inerte du point de vue physiologique.

La quantité de matière isolée correspond à 76 % de la matière première totale. L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre est conforme à la formule :

25

50



dans laquelle un certain nombre de groupes sulfoniques sont distribués 35 au hasard, le nombre de ces groupes diminuant avec la durée du traitement thermique à 400°C.

La surface spécifique de cette matière après broyage en particules passant au tamis de 0,15 mm d'ouverture de maille mesurée selon la méthode BET précédemment indiquée avec de l'azote à -196°C est inférieure à 2 m²/g.

EXEMPLE 2

On fait réagir à 210°C comme décrit dans l'exemple 1 en obtenant une éponge noire volumineuse, une pâte de sulfate de 4-nitroanilinium préparée comme dans l'exemple 1 à partir de 5 parties d'acide sulfurique et de 4 parties de 4-nitroaniline. On garnit ensuite de cette éponge un four cylindrique et on chauffe pendant 6 heures à 250°C sous azote pour provoquer la réaction totale des matières de départ et éliminer l'excès d'acide sulfurique par dissociation et volatilisation. On isole dans le distillat de petites quantités de sulfate d'ammonium et de soufre et des traces de sulfate de 4-nitroanilinium.

La perte de poids observée lors de la pyrolyse complémentaire est essentiellement due à l'élimination de l'eau. La surface spécifique est d'environ $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 3

15 Cet exemple illustre l'effet d'une pyrolyse complémentaire sur la mousse thermodurcie noire de porosité relativement faible.

On introduit une certaine quantité de mousse thermodurcie noire préparée comme dans les exemples 1 et 2 dans un four maintenu à une température élevée comme indiqué dans le tableau I ci-dessous. On 20 introduit dans la mousse un courant d'azote saturé d'eau à 20°C à un débit de $300 \text{ cm}^3/\text{mn}$. On poursuit la pyrolyse pendant une heure. On retire ensuite la mousse et on mesure la surface spécifique selon la méthode BET en utilisant de l'azote. On effectue la pyrolyse à 300°C, 700°C et 800°C. On constate que la surface spécifique augmente avec la température de 25 pyrolyse et que la perte de poids augmente également avec la température comme le montre le tableau I ci-dessous :

	Température de pyrolyse (°C)	Perte de poids %	Surface spécifique (m^2/g)
30	Avant traitement	0	2
	300	24	270
	700	53	350
	800	66	450

EXEMPLE 4.

On pulvérise une partie de sulfate de sodium et on la mélange avec trois parties d'acide sulfurique concentré puis on mélange avec deux parties de 4-nitroaniline. On chauffe le mélange à 180°C en agitant en obtenant une solution homogène. On élève lentement la température à 210°C

2230406

et il se produit une réaction énergique avec formation d'une éponge noire thermodurcie à forte expansion. On fait macérer cette éponge dans de l'eau et on la recueille par filtration. On lave le gâteau de filtre en continu avec de l'eau fraîche jusqu'à ce qu'on ne puisse plus mettre en évidence 5 d'ions sulfates dans le filtrat en utilisant le test au chlorure de baryum. On sèche le produit à 80°C pendant une nuit dans une étuve sous vide puis on le pèse. La matière isolée correspond à 70 % de la quantité théorique correspondant à une structure de polyquinoxaline. La surface spécifique mesurée selon la méthode BET est de $7 \text{ m}^2/\text{g}$. On voit donc que 10 l'addition d'un sel soluble de l'acide au mélange initial donne une mousse ayant une surface spécifique accrue.

EXEMPLE 5

On mélange 3 parties d'acide orthophosphorique à 2 parties de 4-nitro-aniline et on chauffe à 180°C en obtenant une solution uniforme. On 15 élève la température lentement à 210°C et il se produit une réaction énergique formant une éponge noire volumineuse que l'on purifie comme décrit dans l'exemple 1. La surface spécifique est de $670 \text{ m}^2/\text{g}$.

On reprend le mode opératoire de cet exemple avec des rapports molaires variables de l'acide orthophosphorique à la 4-nitroaniline et on mesure 20 la surface spécifique (par fixation d'azote à -196°C) et la fixation du bleu de méthylène (qu'on détermine selon une technique standard décrite par H.W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Publishing Co., Inc., 1963) en obtenant les valeurs figurant dans le tableau II suivant :

	Rapports molaires $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{nitroaniline}$	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Fixation du bleu de méthylène (mg g^{-1})
25	0,41	< 10	12,2
	0,83	< 10	0
30	1,67	181	3,0
	2,09	180	139,1
	2,30	570	187,8
	2,52	965	90,9
	2,96*	625	95,1
35	2,96	550	42,0
	3,35	< 10	23,3
	5,10	< 10	11,9

Le banc de cuve en chauffe rapidement les cuves et dépendant de la température de pyrolyse.

Comme on le voit, la surface spécifique et la fixation du bleu de méthylène dépendent des proportions relatives de l'acide et de la nitro-aniline et atteignent une valeur optimale pour des rapports molaires compris entre 1,6 et 3,0.

EXEMPLE 6

On mélange 7 parties d'acide polyphosphorique et 3 parties de 4-nitro-aniline en obtenant un mélange visqueux qui devient homogène lorsqu'on élève la température à 180°C. On élève lentement la température de la solution à environ 210°C en obtenant une réaction énergique produisant une éponge noire qu'on traite comme précédemment décrit. La surface spécifique est de 300 m²/g.

Comme le montrent les exemples 5 et 6, l'utilisation d'un acide phosphorique au lieu de l'acide sulfurique fournit une mousse thermodurcie ayant une surface spécifique accrue à condition que le rapport molaire de l'acide au composé aromatique soit compris dans la gamme de 1,6 à 3,0.

EXEMPLE 7

20 On mélange 5 parties d'acide sulfurique à 4 parties de m-nitroacétanilide et on chauffe le mélange à 210°C en obtenant une éponge noire volumineuse. On traite le produit comme décrit dans l'exemple 1. La mousse noire thermodurcie purifiée a une surface spécifique de 188 m²/g.

EXEMPLE 8

25 Cet exemple illustre la sorption et la rétentivité des gaz par la mousse thermodurcie de l'invention.

On évalue la sorption des mousses préparées selon l'invention en dégazant tout d'abord de petits échantillons dans un vide poussé puis en surveillant la fixation d'un gaz particulier en fonction de l'accroissement de la pression en utilisant l'appareil décrit par Gregg et Sing (Adsorption Surface Area and Porosity, p. 308, Academic Press, 1967). On détermine la rétentivité en saturant tout d'abord le produit sorbant par le produit sorbé puis en créant le vide jusqu'à perte de poids constante sous une pression de 10⁻⁵ mm Hg. On mesure la surface spécifique de la mousse selon les méthodes BET standards précédemment décrites.

Les résultats correspondant à des gaz particuliers figurent dans le tableau III suivant :

2230406

Tableau III

gaz sorbé	Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	Fixation à 23 ° C (moles $g^{-1}/mm\text{ Hg}$)	Retentivité à 23 ° C (% pondéral)
HCl	450	3,8/405	4,5
	600	10,8/410	
SO ₂	450	3,0/380	1,0
	600	9,6/750	
HCN	5	5,8/373	5,6 20,7 38,0
	554	9,4/14	
	610	14,8/380	
H ₂ S	450	4,1/380	5,0 6,2
	600	5,0/380	
HF	600	234/760	20,0
Cl ₂	5	1,3/532	16,1 41,3
	600	7,4/532	

A titre comparatif, on mesure la surface spécifique et la rétentivité de deux types de charbon activé du commerce vis-à-vis de divers gaz en obtenant les résultats qui figurent ci-après. L'un des charbons est sous forme granulaire. On réalise toutes les mesures d'adsorption en faisant passer les gaz pratiquement purs figurant dans le tableau IV suivant sur le charbon actif :

Tableau IV

Gaz sorbé	surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	Retentivité à 23 ° C (% pondéral)
HCl	765	0,5
SO ₂	1100 (granulaire)	1,1
HCN	1100 (granulaire)	0,54
H ₂ S	1100 (granulaire)	0,4
Cl ₂	765	6,4

Comme on le voit, les mousses thermodurcies de l'invention tendent à présenter une rétentivité bien supérieure des gaz polaires sorbés. Egalement comme le montrent les résultats du tableau IV, les mousses de l'invention ont une rétentivité qui augmente avec la surface spécifique.

5 EXEMPLES 9 à 18

En reprenant le mode opératoire de l'exemple 1, on pyrolyse les composés aromatiques azotés figurant dans le tableau V suivant avec de l'acide sulfurique dans le rapport molaire du composé aromatique à l'acide sulfurique de 1/2. On constate que la température initiale à laquelle la 10 pyrolyse se produit varie légèrement d'un composé à l'autre mais est comprise dans la gamme de 200 à 230°C.

On mesure la surface spécifique et la fixation du bleu de méthylène et de l'iode des mousses thermodurcies noires obtenues en obtenant les 15 valeurs figurant dans le tableau V suivant. On mesure la surface spécifique selon la méthode BET en utilisant de l'azote comme indiqué dans l'exemple 1. On mesure les fixations du bleu de méthylène et de l'iode en déterminant le poids de ces constituants sorbés par la mousse.

Exemple N°	COMPOSE AROMATIQUE	Surface Spécifique (m ² g ⁻¹)	Fixation du bleu de méthylène (mg/g)	Fixation de l'iode (mg/g)
9	5-notroindoline	5	152	1171
10	5-nitro-1-naphtylamine	2,5	0	545
11	2-chloro-4-nitroaniline	100	24	389
12	2-méthyl-4-nitroaniline	30	37	420
13	acide 5-amino-2-nitro- benzoïque	160	46	342
14	2-amino-4-nitrophénol	15	43	370
15	3-méthyl-4-nitrophénol	5	34	356
16	2-amino-7-nitrofluorène	96	-	-
17	4-nitrosophénol	57	-	-
18	4-nitrothiophénol	22,5	-	-

2230406

Comme on le voit, les mousses ayant une surface spécifique élevée n'ont pas obligatoirement une fixation importante du bleu de méthylène ou de l'iode. Il semble que ces trois valeurs constituées par la surface spécifique mesurée avec de l'azote, la fixation du bleu de méthylène et 5 la fixation de l'iode, fournissent une indication relative à la distribution de la taille des pores dans la mousse. L'azote est la plus petite molécule, l'iode est la molécule de taille intermédiaire et le bleu de méthylène est la molécule la plus grosse. Les valeurs du tableau V fournissent donc une indication concernant la taille relative des pores 10 et sa distribution dans les diverses mousses.

EXEMPLES 19 à 24

On reprend le mode opératoire de l'exemple V, si ce n'est qu'on pyrolyse divers composés aromatiques azotés figurant dans le tableau VI suivant dans un rapport pondéral avec l'acide phosphorique de 1/1 sauf 15 dans le cas de l'exemple 24 où ce rapport est de 1/2. On mesure la surface spécifique par la fixation de l'azote et on mesure également la fixation du bleu de méthylène et de l'iode des mousses obtenues en obtenant les résultats figurant dans le tableau VI

Exemple N°	Composé aromatique	Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	Fixation du bleu de méthylène (mg/g)	Fixation de l'iode (mg/g)
19	2-chloro-4-nitroaniline	91	-	-
20	2-amino-4-nitrophénol	92	23	370
21	5-nitroindoline	44	23	354
22	acide 5-amino-2-nitrobenzoïque	219	112	579
23	2-amino-7-nitrofluorène	31	-	-
24	4-nitrosophénol	75	-	-

EXEMPLE 25

On reprend le mode opératoire de l'exemple 4 en utilisant une partie 35 d'acide oxalique, une partie d'acide sulfurique et une partie de 4-nitroaniline. La mousse noire obtenue a une surface spécifique de $280 m^2/g$.

EXEMPLE 26

On mélange une partie de 4-nitroaniline et 2 parties d'hydroxyde de sodium et on chauffe comme décrit dans l'exemple 1 en obtenant une éponge

2230406

assez volumineuse. On étudie cette éponge comme dans l'exemple 1 et on mesure sa surface spécifique comme décrit dans l'exemple 1 en obtenant une valeur de $69,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 27

On reprend l'exemple 26, si ce n'est qu'en remplace l'hydroxyde de sodium par l'hydroxyde de potassium. La mousse obtenue a une surface spécifique de $163,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

On étudie la toxicité des mousses purifiées selon l'invention pour déterminer si la pyrolyse complémentaire et la purification totale fournissent des mousses qui ne sont pas cancérigènes ni toxiques pour l'homme.

L'étude de la toxicité aiguë par voie orale de ces mousses a montré que la DL_{50} chez le rat est supérieure à 5 000 mg par kg de poids corporel et que ces matières sont donc au moins "pratiquement non toxiques" selon la définition de Gleason, Cosselin et Hedge "Clinical Toxicology of Commercial Products, 1957" ou "non toxiques" selon la définition du United States Federal Hazardous Substances Labelling Act. Egalement on n'a jamais observé, pendant la période d'étude, de décès ni de signe de pharmacotoxicité ni d'altération macroscopique à l'autopsie.

Les mousses se sont également révélées non irritantes pour les yeux et la peau du lapin albinos dans les conditions d'étude utilisées. On n'a observé aucun signe d'irritation oculaire ou cutanée chez l'un quelconque des animaux étudiés en un moment quelconque de la période d'étude. On a déterminé la toxicité orale aiguë de la façon suivante :

Méthode : On fait jeûner pendant 24 heures des rats adultes albinos mâles et femelles de souche Sprague-Dawley, pesant 150 à 250 g puis on leur administre une dose calculée unique et on les place dans des cages à fond grillagé en leur fournissant à volonté de l'eau et un aliment de laboratoire pendant une durée d'observation de deux semaines.

Administration :

Méthode : On introduit dans les bacs d'alimentation 25 % d'un mélange de mousse et de diluant dans de l'aliment de laboratoire.

Préparation de l'échantillon :

Résultats :

35	<u>Dose d'administration de la mousse [1] (g/kg)</u>	<u>Mortalité</u>	
		<u>Nombre [2]</u>	<u>Jour [3]</u>
	5		0/10

[1] de la mousse étudiée

[2] nombre de morts/nombre d'animaux étudiés

[3] Période pendant laquelle on observe les morts

2230406

DL₅₀/estimée : supérieure à 5 g/kg.

Numéro de l'animal	Sexe	Poids initial	Poids terminal	Observations à l'autopsie
5	1	M	162	230
	2	M	172	247
	3	M	180	232
	4	M	176	246
	5	M	161	218
	6	F	160	200
	7	F	158	202
	8	F	162	211
	9	F	157	206
	10	F	156	200

* On ne remarque pas d'altération.

15 On ne constate pas de symptôme de toxicité.

On détermine l'irritation cutanée de la façon suivante :

Méthode : On utilise des lapins albinos. On loge des lapins séparément dans des cages à fond grillagé et on les alimente à volonté en eau et en aliment pour lapin. On tond le dos et les flancs des animaux. On applique le composé à étudier en deux zones à six lapins. Une zone est abrasée et l'autre intacte et on applique 0,5 ml par zone dans le cas des liquides et 0,5 g par zone dans le cas des solides. On recouvre les zones traitées d'une gaze et d'un sparadrap pour maintenir la matière étudiée au contact de la peau et réduire la vitesse d'évaporation. On munit les animaux de colliers pendant 24 heures puis on retire les pansements et on note le degré d'érythème et d'œdème selon l'échelle suivante. On réalise une seconde lecture après 72 heures. On utilise la moyenne des lectures après 24 et 72 heures pour déterminer la note d'irritation primaire de l'échantillon.

30 Application :

Concentration de la matière étudiée : telle quelle

Diluant ou solvant : néant.

Résultats

Numéro de l'animal	<u>24 heures</u>		<u>72 heures</u>		<u>moyenne</u>
	<u>abrasée</u>	<u>non abrasée</u>	<u>abrasée</u>	<u>non abrasée</u>	
35 1					
2					
3					
4					
5					
6					

Pas d'irritation -toutes les lectures sont négatives

Note d'irritation cutanée primaire : 0

Echelle d'évaluation des réactions cutanéesErythème et formation
d'une escarre

	<u>Note</u>	<u>Formation d'un oedème</u>	<u>Note</u>
Léger érythème	1	Léger oedème (à peine perceptible)	1
5 Erythème net	2	Oedème net (bords nets en relief)	2
Erythème modéré à important	3	Oedème modéré (élévation de 1 mm)	3
Erythème grave à légère formation d'escarre	4	Oedème grave (élévation supérieure à 1 mm)	4

10

Les notes sont égales à la somme des valeurs de l'erythème et de l'oedème.
L'indice d'irritation cutanée est égal à la moyenne des notes après 24 et 72 heures.

On détermine l'irritation oculaire de la façon suivante :

15 Méthode : On place des lapins/^{albinos} néo-zélandais adultes de variété White dans un collier de façon à ce que les animaux ne puissent se frotter les yeux. On instille dans un œil 0,1 ml (0,1 g pour les produits solides) de la substance à étudier, l'autre œil non traité servant de témoin. On utilise pour chaque substance une série de 6 lapins albinos.
20 On lit la réaction à la matière étudiée selon une échelle d'atteinte de la cornée, de l'iris et de la conjonctive du globe et des paupières 24, 48 et 72 heures après l'instillation oculaire. On élimine par lavage de l'œil tous les résidus de matière étudiée et les écoulement accumulés chaque fois où l'on attribue une note.

25 Administration :

Concentration de l'échantillon utilisé : telle quelle

Diluant ou solvant : néant

Lavage particulier : néant

Résultats*:

30

35

2230406

		<u>Numéro du lapin</u>	<u>Cornée</u>	<u>Surface</u>	<u>Iris</u>	<u>Conjonctives</u>		
			<u>Opacité</u>	<u>Rougeur</u>	<u>Chémosis</u>	<u>Ecoulement</u>		
5 heures	24	1						
		2						
		3						
		4	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		5						
		6						
Note d'irritation oculaire après 24 heures : 0								
10 heures	48	1						
		2						
		3						
		4	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		5						
		6						
Note d'irritation oculaire après 48 heures : 0								
15 heures	72	1						
		2						
		3						
		4						
		5	Pas d'irritation - toutes les lectures sont négatives					
		6						

Note d'irritation oculaire après 72 heures : 0

* On ne constate pas d'irritation une heure après l'instillation.

On a constaté dans la pratique de l'invention que l'utilisation de

20 sels métalliques d'acides de Lewis mélangés avec au moins un composé aromatique azoté augmente la surface spécifique de la mousse thermodynamique. On pense que le sel métallique d'acide de Lewis favorise la détermination de la structure moléculaire de la mousse lors de la pyrolyse (comme dans le cas des sels lessivables) et a une action corrosive sur la mousse

25 thermodynamique en favorisant la formation de vides ou de pores additionnels. On préfère utiliser les sels d'acides de Lewis les moins volatils pour qu'ils ne soient pas éliminés lors de la pyrolyse. L'utilisation des

30 sels métalliques d'acides de Lewis n'entraîne qu'une différence particulière : lorsqu'on chauffe après pyrolyse, on doit éliminer au préalable le sel (par exemple par entraînement avec un solvant). La présence du sel pendant le traitement complémentaire ne favorise pas l'augmentation de la surface spécifique par le traitement complémentaire.

Les exemples suivants illustrent cet aspect de l'invention.

EXEMPLE 28

35 On mélange deux parties de chlorure de zinc en poudre à une partie de 4-nitroaniline, on chauffe jusqu'à fusion puis on agite à 180°C pendant environ 1 heure. On élève ensuite la température au voisinage de 210°C pour provoquer le second stade de la réaction et la formation brusque d'une éponge expansée thermodynamique noire. On recueille cette éponge, on

La broie, on la lave à l'acide chlorhydrique dilué pour déminer par lessivage le chlorure de zinc puis on lave successivement par l'eau (à pH 4), de l'hydroxyde de sodium dilué, de l'eau (à pH 8) et de l'acétone et on sèche à 80°C pendant 12 heures. La surface spécifique de cette mousse thermodurcie dépend du rapport du chlorure de zinc à la 4-nitroaniline comme le montrent les résultats du tableau VII suivant que l'on a obtenus en répétant l'expérience avec des rapports différents.

	Rapport pondéral $ZnCl_2/p\text{-nitroaniline}$	1,5/1	2/1	2,5/1	3/1	4/1
10	Fixation du bleu de méthylène	140	280	150	50	25
15	Surface spécifique déterminée par l'isotherme de l'azote (m^2/g)	-	950	645	-	152

On détermine la fixation du bleu de méthylène selon une technique standard décrite par H. W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Pub. Co., Inc., 1963 et on détermine la surface spécifique comme précédemment indiqué selon la méthode BET avec de l'azote à -196°C.

EXEMPLE 29

On mélange deux parties de chlorure d'aluminium anhydre à une partie de 4-nitroaniline et on chauffe lentement le mélange jusqu'à ce qu'une réaction exothermique s'amorce. Dans ce cas, la température de chauffage initiale n'est que de 85°C. On recueille la mousse thermodurcie et on la lave exactement comme décrit dans l'exemple 28, on la sèche à 80°C et on mesure la fixation du bleu de méthylène qui est de 80 mg/g.

EXEMPLE 30

On reprend le mode opératoire de l'exemple 28, si ce n'est qu'on utilise du chlorure ferrique anhydre au lieu du chlorure de zinc. La fixation du bleu de méthylène par la mousse thermodurcie isolée est de 140 mg/g.

EXEMPLES 31 à 40

On reprend le mode opératoire de l'exemple 28 en faisant réagir des composés aromatiques azotés et du chlorure de zinc dans les proportions pondérales indiquées dans le tableau VIII suivant. On mesure les surfaces spécifiques des mousses obtenues et dans certains cas les fixations du bleu de méthylène et de l'iode en obtenant les résultats du tableau VIII.

5
10
15
20
25
30
35
40

Exemple No.	Composé aromatique	Rapport pon- déral. Compo- sé/ZnCl ₂	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Fixation du bleu de mé- thyliène (mg/g)	Fixation de l'iodé (mg/g)
31	4-nitrosophénol	1/2	140	24	761
32	4-nitrosophénol	1/1,5	221,7	-	-
33	4-nitrosophénol	1/2,5	178,3	-	-
34	4-nitrothiophénol	1/2	138,5	-	-
35	2-chloro-4-nitroaniline	1/2	60	44	726
36	2-méthyl-4-nitroaniline	1/2	600	16	844
37	2-amino-4-nitrophénol	1/2	60	23	549
38	3-méthyl-4-nitrophénol	1/2	400	26	820
39	5-nitroindoline	1/2	227	0	786
40	5-nitro-1-naphthylamine	1/2	653	-	-

Comme on le voit des mousses ayant une surface spécifique élevée n'ont pas nécessairement une fixation importante du bleu de méthylène ou de l'iode. La surface spécifique mesurée avec de l'azote et la fixation du bleu de méthylène et de l'iode fournissent une indication relative à 5 la distribution de la taille des pores de la mousse. L'azote constitue la molécule la plus petite, l'iode la molécule de taille intermédiaire et le bleu de méthylène la molécule la plus grosse et les valeurs du tableau VIII fournissent une indication concernant les tailles de pores relatives et leur distribution dans les diverses mousses.

10 EXEMPLE 41

Cet exemple illustre les résultats obtenus lorsqu'on effectue la pyrolyse sous pression élevée dans un environnement clos. On introduit dans une bombe en acier de 1 litre résistant à la pression dans laquelle on a créé le vide, une pâte de sulfate de 4-nitroanilinium préparée comme 15 décrit dans l'exemple 2 puis on crée une pression d'azote d'environ 34,5 bars. On élève progressivement la température en deux heures jusqu'à un maximum de 220°C avec une pression maximale du gaz de 65,5 bars.

Après une heure de séjour à cette température on laisse refroidir lentement le réacteur à la température ordinaire et on le détend. On lave 20 soigneusement la mousse fragile obtenue avec de l'acide sulfurique dilué, de l'eau et de l'acétone et dans ce cas on n'observe pas d'extraction de composés nitro ayant réagi incomplètement. On peut donc obtenir de façon pratique une conversion bien plus complète en produit totalement insoluble en disposant les composés réagissants et le produit dans 25 un système clos approprié. La surface spécifique du produit purifié est de 15 m²/g.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits; elle est susceptible de nombreuses variantes, accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans qu'on s'écarte pour 30 cela du cadre de l'invention.

2230406

- REVENDICATIONS -

1.- Mousse sorbante thermodurcie noire, caractérisée en ce qu'on l'a préparée par pyrolyse d'une composition renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :

5

 $X - Ar - Y$

où Ar représente un noyau aromatique sur lequel les substituants X et Y sont fixés directement, X représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett négative qui est fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre et Y représentant un substituant ayant une constante sigma de Hammett positive fixé au noyau aromatique par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique, la mousse thermodurcie ayant une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 2.- Mousse sorbante thermodurcie noire, caractérisée en ce qu'on l'a préparée par pyrolyse d'une composition renfermant au moins un composé aromatique azoté de formule générale :

15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

une constante sigma de Hammett positive fixé au moyen d'un atome par un atome d'azote, les substituants X et/ou Y faisant éventuellement partie d'un cycle condensé avec le noyau aromatique.

5. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition liquide est un mélange renfermant au moins l'édit composé aromatique azoté et au moins un composé favorisant sa condensation.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition liquide est un mélange constitué d'au moins ledit composé aromatique azoté et un acide fort ou une base forte.

10 7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide sulfurique.

8.- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide phosphorique et le rapport molaire entre l'acide et le ou les composés aromatiques est compris entre 1,6 et 3,0.

15 9.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la base forte est l'hydroxyde de sodium ou de potassium..

10.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la composition est constituée d'un mélange d'au moins un desdits composés aromatiques azotés et d'un sel soluble et en ce qu'on élimine le sel par lessivage de la mousse formée par pyrolyse.

11.-Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on soumet la mousse à une pyrolyse complémentaire à une température plus élevée dans une atmosphère inerte pour augmenter sa surface spécifique.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse complémentaire à une température de 300 à 800°C.

13.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse complémentaire dans une atmosphère d'azote saturée de vapeur.

14.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substituant X dans au moins un desdits composés aromatiques azotés est un radical $-NH_2$, $-OH$ ou $-SH$.

15.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substituant Y d'au moins un desdits composés aromatiques azotés est un radical $-NO_2$ ou $-NO$.

16.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que au moins un desdits composés aromatiques azotés est une nitroaniline.

17.- Procédé pour éliminer les molécules polaires d'un fluide les renfermant, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre une mousse thermo-durcie selon la revendication 1, au contact du fluide et à laisser se produire la sorption des molécules polaires.

18.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on purifie le produit en chauffant la mousse après que la réaction exothermique de formation ait ralenti pourachever la réaction de formation.

19.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

20.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la pyrolyse d'au moins un composé aromatique azoté en présence d'un sel métallique d'acide de Lewis.

10

15

20

25

30

35

